

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
17 octobre 2002 (17.10.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/080869 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A61K 7/13, C09B 44/16, 44/20

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR02/01153

(22) Date de dépôt international : 3 avril 2002 (03.04.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 01/04537 3 avril 2001 (03.04.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : VIDAL, Laurent [FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris (FR). DAVID, Hervé [FR/FR]; 5 Avenue du Président Wilson, F-94340 Joinville le Pont (FR).

(74) Mandataire : FEVRIER, Murielle; L'Oréal/D.P.I., 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

A2

(54) Title: NOVEL DYEING COMPOSITION FOR DYEING KERATINOUS FIBRES COMPRISING A DICATIONIC MONOAZO DYE

(54) Titre : NOUVELLE COMPOSITION TINCTORIALE POUR LA TEINTURE DES CHEVEUX humains, comprising (I) or (II).

(57) Abstract: The invention concerns a novel dyeing composition for dying keratinous fibres, comprising a dicationic monoazo dye, and the dyeing method using said composition and the keratinous fibres, in particular hair, comprising the formula (I) or (II).

WO 02/080869

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une nouvelle composition pour teindre les cheveux humains, comprenant un colorant monoazoïque dicatique, et la méthode de teinture utilisant cette composition et les fibres kératiniques, en particulier la mettant en œuvre et les composés nouveaux de formule (I) ou (II).

**NOUVELLE COMPOSITION TINCTORIALE POUR LA TEINTURE DES  
FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN COLORANT MONOAZOÏQUE  
DICTIONIQUE PARTICULIER**

5 L'invention a pour objet une nouvelle composition tinctoriale pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, contenant un colorant monoazoïque dictionique particulier, ainsi que le procédé de teinture des fibres kératiniques mettant en œuvre une telle composition. L'invention a aussi pour objet des colorants monocationiques diazoïques nouveaux.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho ou paraphénylénediamines, des ortho ou paraaminophénols et des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement

15 colorés qui, associés à des produits oxydants, donnent naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les 20 métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

Ce procédé de coloration d'oxydation consiste à appliquer sur le fibres kératiniques, des bases d'oxydation ou un mélange de bases d'oxydation et de coupleurs avec un agent oxydant, par exemple de l'eau oxygénée, à laisser pauser, puis à rincer les fibres. Les colorations qui en résultent sont permanentes, puissantes, et résistantes aux agents extérieurs, notamment à la lumière, aux intempéries, lavages, à la transpiration et aux frottements. Généralement appliquées à pH 25 il permet d'obtenir une teinture et simultanément un éclaircissement de cheveux traduit en pratique par la possibilité d'obtenir une coloration finale plus couleur d'origine. En outre, l'éclaircissement de la fibre a 30 d'engendrer une couleur unie dans le cas des cheveux gris naturellement pigmentés, de faire ressortir la couleur visible.

Il est aussi connu de teindre les fibres kératiniques par une coloration directe. Le procédé classiquement utilisé en coloration directe consiste à appliquer sur les fibres kératiniques des colorants directs qui sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres, à laisser pauser, puis à rincer les fibres.

5 Il est connu par exemple d'utiliser des colorants directs du type nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, des colorants du type azoïques, xanthéniques, acridiniques aziniques ou des colorants triarylméthane.

10 Les colorations qui en résultent sont des colorations particulièrement chromatique qui sont cependant temporaires ou semi-permanentes car la nature des interactions qui lient les colorants directs à la fibre kératinique, et leur désorption de la surface et/ou du cœur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale et de leur mauvaise tenue aux lavages ou à la transpiration. Ces colorants directs sont en outre généralement sensibles à la lumière du fait de la faible résistance du chromophore vis-à-vis des attaques photochimiques et conduisent dans le temps à un 15 affadissement de la coloration des cheveux. En outre, leur sensibilité à la lumière est dépendante de leur répartition uniforme ou en agrégats dans la fibre kératinique.

Il est connu d'utiliser des colorants directs en combinaison avec des agents oxydants. Cependant, les colorants directs sont généralement sensibles à l'action des agents oxydants tels que l'eau oxygénée, et les agents réducteurs tels que le bisulfite 20 de sodium, ce qui les rendent généralement difficilement utilisables dans les compositions de teinture directe éclaircissantes à base d'eau oxygénée et à base d'un agent alcalinissant ou dans des compositions de teinture d'oxydation en association avec des précurseurs du type bases d'oxydation ou coupleurs.

25 Par exemple, il a été proposé dans les demandes de brevets FR-1 584 965 et JP-062 711 435 de teindre les cheveux avec des compositions de teinture à base de colorants directs et/ou de colorants dispersés azoïques et d'eau oxygénée ammoniacale en appliquant sur les cheveux un mélange desdits colorants et dudit oxydant, réalisé juste avant l'emploi. Mais les colorations obtenues se sont révélées 30 insuffisamment tenaces et disparaissent aux shampooings en laissant apparaître l'éclaircissement de la fibre capillaire. Une telle coloration devient inesthétique en évoluant au cours du temps.

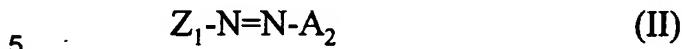
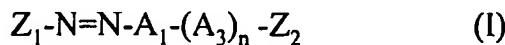
On a également proposé dans les demandes de brevets JP-53 95693 et JP-55 022638 de teindre les cheveux avec des compositions à base de colorants directs cationiques de type oxazine et d'eau oxygénée ammoniacale, en appliquant sur les cheveux, dans une première étape, de l'eau oxygénée ammoniacale, puis dans 5 une seconde étape, une composition à base du colorant direct oxazinique. Cette coloration n'est pas satisfaisante, en raison du fait qu'elle nécessite un procédé rendu trop lent par les temps de pause des deux étapes successives. Si par ailleurs on applique sur les cheveux un mélange extemporané du colorant direct oxazinique avec de l'eau oxygénée ammoniacale, on ne colore pas, ou du moins, on obtient une 10 coloration de la fibre capillaire qui est presque inexistante.

Plus récemment, la demande de brevet FR 2 741 798 a décrit des compositions tinctoriales contenant des colorants directs comportant au moins un atome d'azote quaternisé du type azoïque ou azométhine, lesdites compositions étant à mélanger extemporanément à pH basique à une composition oxydante. Ces 15 compositions permettent d'obtenir des colorations avec des reflets homogènes, tenaces et brillants. Cependant, elles ne permettent pas de teindre les fibres kératiniques avec autant de puissance qu'avec des compositions de coloration d'oxydation.

Il existe donc un réel besoin de rechercher des colorants directs 20 chromatiques qui permettent de teindre les fibres kératiniques aussi puissamment que les colorants d'oxydation, qui soient aussi stables qu'eux à la lumière, soient également résistants aux intempéries, aux lavages et à la transpiration, et en outre, suffisamment stables en présence d'agents oxydants et réducteurs pour pouvoir obtenir simultanément un éclaircissement de la fibre soit par utilisation de compositions 25 directes éclaircissantes les contenant, soit par l'utilisation de compositions de coloration d'oxydation les contenant. Il existe aussi un réel besoin de rechercher des colorants directs qui permettent de teindre les fibres kératiniques pour obtenir une gamme très large de couleurs, en particulier très chromatiques, sans oublier les nuances dites « fondamentale » comme les noirs et les marrons.

30 Ces buts sont atteints avec la présente invention qui a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres

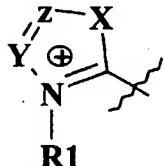
kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins un colorant monoazoïque dicationique de formules (I) ou (II) suivantes :



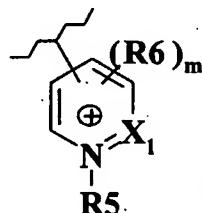
formules dans lesquelles

- $n$  est égal à 0 ou 1,
- $Z_1$  représente un radical hétéroaromatique cationique à 5 ou 6 chaînons de formules (III) ou (IV) :

10



V (III)



V (IV)

où

- $X$  représente  $NR_3$ , S ou O, Z représente  $CR_2$  ou N et Y représente  $CR_4$  ou N avec les conditions suivantes :

lorsque X est  $NR_3$  ou O et Z est  $CR_2$ , alors Y est  $CR_4$  ou N,

15

lorsque X est S alors Z est N ou Y est N

lorsque X est S et Z est N alors et Y est  $CR_4$

20

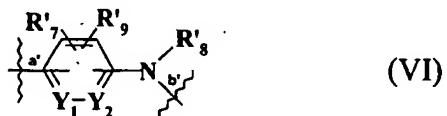
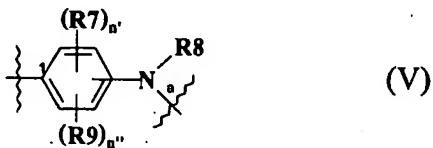
- $X_1$  représente  $CR_6$  ou N,
- $m$  est un nombre entier égal à 0,1,2 ou 3,
- $R_1$ ,  $R_3$  et  $R_5$  représentent indépendamment l'un de l'autre une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{10}$ , saturée ou insaturée ; linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle carboné ayant de 5 à 7 chaînons, éventuellement aromatique ; un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, d'halogènes, de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , à l'exception du carbone relié à l'atome d'azote du cycle de formule (III) ou (IV) ; les radicaux  $R_1$ ,  $R_3$  ou  $R_5$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;
- $R_2$ ,  $R_4$  et  $R_6$  représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{10}$ , saturée ou insaturée, linéaire ou

ramifiée pouvant former un cycle carboné ayant de 5 à 7 chaînons, éventuellement aromatique ; un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, ou par un groupement  $\text{SO}_2$  ; les radicaux  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_4$  ou  $\text{R}_6$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo,

5 nitro ou nitroso ; les radicaux  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_4$  peuvent former ensemble un cycle aromatique carboné,

-  $\text{V}$  représente un anion organique ou minéral,

10 •  $\text{A}_1$  et  $\text{A}_3$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent de formules (V) ou (VI)



dans lesquelles

- $n'$  est un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3,
- $n''$  est un nombre entier égal à 0 ou 1,

15 -  $\text{Y}_1-\text{Y}_2$  représente  $\text{C}-\text{N}$  ou  $\text{N}-\text{N}$ ,

- lorsque  $n = 0$ , alors la liaison  $a$  du groupement  $\text{A}_1$  de la formule (V) est relié à la fonction  $Z_2$  de la formule (I) ou,
- lorsque  $n = 0$ , alors la liaison  $b'$  du groupement  $\text{A}_1$  de la formule (VI) est reliée à la fonction  $Z_2$  de la formule (I),

20 - lorsque  $n = 1$ , alors la liaison  $a$  du groupement  $\text{A}_1$  de la formule (V) est reliée au  $\text{C}_1$  du groupement  $\text{A}_3$  de formule (V), la liaison  $a$  du groupement  $\text{A}_3$  de formule (V) étant reliée à la fonction  $Z_2$  de la formule (I) ou,

- lorsque  $n = 1$ , alors la liaison  $a$  du groupement  $\text{A}_1$  de la formule (V) est reliée au carbone porteur de la liaison  $a'$  du groupement  $\text{A}_3$  de la formule (VI), la liaison  $b'$  étant reliée à la fonction  $Z_2$  de la formule (I),

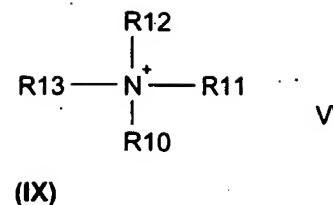
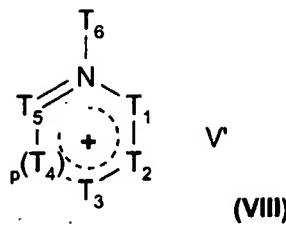
- lorsque  $n = 1$ , alors la liaison  $b'$  du groupement A<sub>1</sub> de la formule (VI) est reliée au carbone C<sub>1</sub> du groupement A<sub>3</sub> de formule (V), la liaison a étant reliée à la fonction Z<sub>2</sub> de la formule (I) ou,
- lorsque  $n = 1$ , alors la liaison  $b'$  du groupement A<sub>1</sub> de la formule (VI) est reliée au carbone porteur de la liaison a' du groupement A<sub>3</sub> de formule (VI), la liaison b' du groupement A<sub>3</sub> de la formule (VI) étant reliée à la fonction Z<sub>2</sub> de la formule (I),
- R<sub>8</sub> et R'<sub>8</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe non cationique choisi parmi un atome hydrogène, une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle carboné ayant de 5 à 7 chaînons, éventuellement aromatique ; un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, ou par un groupement SO<sub>2</sub> à l'exception du carbone relié à l'atome d'azote ; les radicaux R<sub>8</sub> ou R'<sub>8</sub> ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;
- R<sub>7</sub>, R<sub>9</sub>, R'<sub>7</sub> et R'<sub>9</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe non cationique tel que défini pour R<sub>2</sub> ou un groupe cationique Z<sub>3</sub>, à la condition qu'un seul des groupes R<sub>7</sub>, R<sub>9</sub>, R'<sub>7</sub> et R'<sub>9</sub> est cationique
- R<sub>7</sub> avec R<sub>8</sub>, respectivement R'<sub>7</sub> avec R'<sub>8</sub> peuvent former ensemble un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons saturé,
- Z<sub>3</sub> est un groupe cationique représenté par la formule (VII) suivante



20

dans laquelle :

- B représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons éventuellement aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, de soufre, ou par un radical SO<sub>2</sub> à l'exception du carbone relié à l'atome d'azote ; B ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso,
- le radical B est relié à D par l'un quelconque des atomes du radical D,
- n''' peut prendre la valeur 0 ou 1,
- D est choisi parmi les groupes cationiques de formules (VIII) et (IX) suivantes :



dans lesquelles :

- $p$  peut prendre la valeur 0 ou 1 ;
- $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_4$ , indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'oxygène ; un atome de soufre ; un atome d'azote non substitué ou substitué par un radical  $R_{14}$  ; ou un atome de carbone non substitué ou substitué par un ou deux radicaux  $R_{14}$ , identiques ou différents ;
- $T_5$  représente un atome d'azote ; ou un atome de carbone non substitué ou substitué par un radical  $R_{14}$  ;
- $T_6$  peut prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessous pour le radical  $R_{14}$ , étant entendu que  $T_6$  est différent d'un atome d'hydrogène ;
- $T_1$  ou  $T_5$  peuvent, en outre, former avec  $T_6$  un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant non substitué ou substitué par un ou deux radicaux  $R_{14}$  identiques ou différents ;
- deux des radicaux adjacents  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  et  $T_5$  peuvent en outre former un cycle comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone non substitué ou substitué par un ou deux radicaux  $R_{14}$  identiques ou différents, un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical  $R_{14}$ , un atome d'oxygène ou un atome de soufre ;
- $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  et  $R_{14}$ , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée comportant de 1 à 10 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, éventuellement aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, de soufre, ou par un groupe  $SO_2$ , et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être

substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

-  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$  peuvent également former, deux à deux avec l'atome d'azote quaternaire auquel ils sont rattachés, un ou plusieurs cycles saturés comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone non substitué ou substitué par un ou deux radicaux  $R_{14}$  identiques ou différents, un atome d'azote non substitué ou substitué par un radical  $R_{14}$ , un atome d'oxygène, ou un atome de soufre,

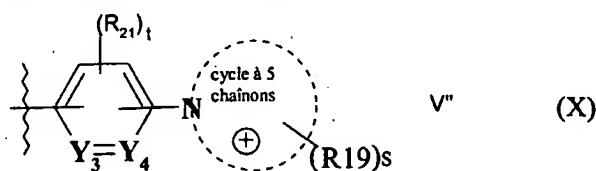
5 - lorsque  $n''' = 0$ , alors le groupement de formule (IX) peut être relié au composé de formule (V) et (VI) directement par l'atome d'azote de l'ammonium quaternaire,  $R_{13}$  représentant dans ce cas une simple liaison,

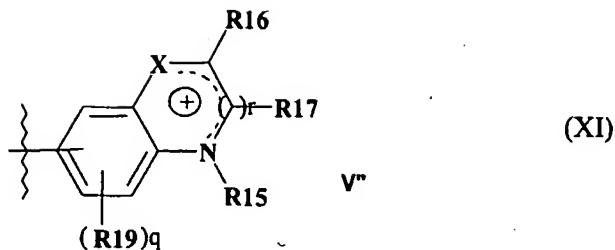
-  $V'$  représente un anion organique ou minéral,

10 15 •  $Z_2$  représente une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{10}$ , linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle carboné ayant de 5 à 7 chaînons, éventuellement aromatique ; un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou par un groupement  $SO_2$ . ledit radical  $Z_2$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; un groupe cationique  $Z_3$  tel que défini ci-dessus,

20 25 avec la réserve que  $Z_2$  n'est pas cationique lorsque  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_7'$  ou  $R_9'$  est cationique,

- $A_2$  représente un radical de formule (X) correspondant à un radical aromatique carboné, pyridinique ou pyridazinique substitué par un radical hétéroaromatique cationique à 5 chaînons, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux  $R_{19}$  de même définition que  $R_2$  ; un radical de formule (XI) :



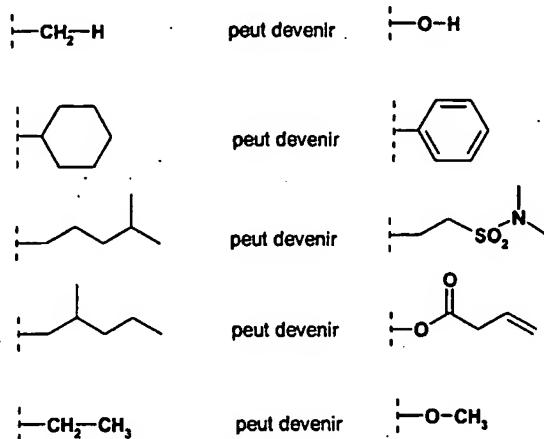


dans lesquelles

- r est un entier égal à 0 ou 1,
- 5 - q est un entier égal à 0, 1, 2 ou 3,
- s est un entier égal à 0, 1, 2, 3, 4 ou 5,
- t est un entier égal à 0, 1 ou 2,
- $Y_3=Y_4$  représente C=C, C=N ou N=N,
- si r = 0 alors X représente O, S, NR<sub>18</sub>, CR<sub>20</sub>,
- 10 - si r = 1 alors X représente CR<sub>20</sub>,
- R<sub>15</sub> et R<sub>18</sub> ont la même définition que R<sub>1</sub> définie ci-dessus,
- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub> ont la même définition que R<sub>2</sub> définie ci-dessus,
- V'' représente un anion organique ou minéral,

avec la condition que dans la formule (I) un des groupes A<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> est un groupe cationique.

Selon l'invention, lorsqu'il est indiqué pour les groupes R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>8'</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>7'</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>9'</sub>, B, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, Z<sub>2</sub> qu'un ou plusieurs des atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, d'halogène, de soufre ou par un groupement SO<sub>2</sub>, et/ou que ces groupes sont insaturés, cela signifie 20 que l'on peut, à titre d'exemple, faire les transformations suivantes :



Selon la présente invention, les radicaux  $R_1$ ,  $R_3$  et  $R_5$  sont de préférence choisis parmi un radical alkyle ou alcényle en  $C_1$ - $C_4$  pouvant être substitué par un ou

5 plusieurs substituants hydroxy, amino éventuellement substitué, carboxyl, sulfonique; un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alkoxy en  $C_1$ - $C_4$ , amino, hydroxy, trifluorométhyle, alkylamino en  $C_1$ - $C_4$ , carboxy ou sulfonyle; un radical benzyle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alkoxy en  $C_1$ - $C_4$ , amino, trifluorométhyle; un hétérocycle choisi parmi l'imidazole, le thiazole, la pyridine ou la pyrimidine; un radical  $(CH_2)_p-T-(CH_2)_q-V_1R'$  où  $p$  et  $q$  sont entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3,  $R'$  représente H ou méthyle et  $T$  et  $V_1$  désignent indépendamment un atome d'oxygène ou un radical  $NR''$  avec  $R''$  désignant un hydrogène ou un méthyle.

10 15 Selon la présente invention définie ci-dessus, on préfère pour  $R_1$ ,  $R_3$  et  $R_5$  plus particulièrement les radicaux méthyle; éthyle; hydroxyéthyle; aminoéthyle; carboxyméthyle; carboxyéthyle; phényle; benzyle; les hétérocycles choisis parmi pyridyle, imidazolyde, pyrimidinyle.

20 Plus particulièrement, les radicaux  $R_1$  et  $R_3$  sont choisis parmi les groupes méthyle; éthyle; phényle; hydroxyéthyle; aminoéthyle; carboxyméthyle; carboxyéthyle.

Les radicaux  $R_2$ ,  $R_4$  et  $R_6$  sont de préférence choisis parmi un atome d'hydrogène; un radical alkyle par exemple méthyle, éthyle; un radical alkyle substitué

par un ou plusieurs hydroxy, amino ou un halogène comme hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1,2-dihydroxypropyle, 2,3-dihydroxypropyle, aminométhyle, aminoéthyle, aminopropyle ; trifluorométhyle ; un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux 5 alkyle, hydroxy, amino, alcoxy, carboxyle, trifluorométhyle, sulfonique ; les radicaux benzyle et les benzyles substitués par un alcoxy, par exemple méthoxy, ou hydroxy notamment 2-méthoxybenzyle, 3-méthoxybenzyle, 4-méthoxybenzyle, 2-hydroxybenzyle, 3-hydroxybenzyle, 4-hydroxybenzyle ; un hétérocycle choisi parmi N-pyrrolidinyle, N-pipéridinyle, N-morpholine, N-pipérazinyle ou N-imidazolyle ; un radical 10 alcoxy comme méthoxy ou éthoxy ; un radical phosphonyle ; un radical siloxy un radical amino ; un radical (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical acyle ; un radical acylamino ; un radical sulfonamide ; un radical uréido ; un radical sulfonylamino.

Les radicaux R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>6</sub> préférés sont l'hydrogène ; un radical alkyle choisi parmi méthyle, éthyle ; un radical alkyle substitué choisi parmi trifluorométhyle ; 15 hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, aminométhyle, aminoéthyle ; un benzyle ; un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux méthyle, hydroxy, amino, méthoxy ; 2-méthoxybenzyle ; 4-méthoxybenzyle ; 2-hydroxybenzyle ; 4-hydroxybenzyle ; un hétérocycle choisi parmi pyrrolidinyle, pipéridinyle ; un radical méthoxy ; un radical acyle ; un radical amino ; un radical 20 (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; Plus particulièrement, les radicaux R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>6</sub> sont choisis parmi l'hydrogène ; méthyle ; éthyle ; trifluorométhyle ; phényle ; pyrrolidinyle ; méthoxy ; amino.

R<sub>8</sub> et R<sub>8'</sub> sont de préférence choisis parmi un radical alkyle ou alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> pouvant être substitué par un ou plusieurs substituants hydroxy, amino 25 éventuellement substitué, carboxyl ; un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino, hydroxy, trifluorométhyle, alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxy ou sulfonyle ; un hétérocycle choisi parmi l'imidazole, le thiazole, la pyridine ou la pyrimidine ; un radical (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-T-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-V,R' où p et q sont entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 30 3, R' représente H ou méthyle et T et V, désignent indépendamment un atome d'oxygène ou un radical NR" avec R" désignant un hydrogène ou un méthyle.

Selon la présente invention définie ci-dessus, on préfère pour  $R_8$ ,  $R'_8$  plus particulièrement les radicaux Hydrogène ; méthyle ; éthyle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyméthyle ; carboxyéthyle ; phényle ; les hétérocycles choisis parmi pyridynyle, imidazolyle, pyrimidinyle. Plus particulièrement, les radicaux  $R_8$  et  $R'_8$  5 sont choisis parmi les groupes hydrogène ; méthyle ; éthyle ; phényle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyméthyl ; carboxyéthyle.

$B$  est de préférence choisi parmi un radical alkyle éventuellement substitué choisi parmi méthyle, éthyle, propyle ; hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, aminométhyle, aminoéthyle ; un méthoxybenzyle ; un hétérocycle choisi parmi pipérazinyle. Plus 10 particulièrement, le radical  $B$  est choisi parmi méthyle ; éthyle ; propyle ; phényle ; pipérazinyle ; triazine.

$R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  et  $R_{14}$  sont de préférence choisis parmi un hydrogène ; un radical alkyle ou alcényle en  $C_1$ - $C_4$  pouvant être substitué par un substituant hydroxy, amino éventuellement substitué ; un radical phényle pouvant être substitué par un ou 15 plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alkoxy en  $C_1$ - $C_4$ , amino, hydroxy, trifluorométhyle, alkylamino en  $C_1$ - $C_4$ , carboxy ou sulfonyle ; un radical benzyle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alkoxy en  $C_1$ - $C_4$ , amino, trifluorométhyle ; un radical (poly)aminoalkyl en  $C_1$ - $C_4$  ; un radical  $(CH_2)_p$ - $T$ - $(CH_2)_q$ - $VR'$  où  $p$  et  $q$  sont entiers, 20 identiques ou différents, compris entre 1 et 3,  $R'$  représente H ou méthyle et  $T$  et  $V$  désignent indépendamment un atome d'oxygène ou un radical  $NR''$  avec  $R''$  désignant un hydrogène ou un méthyle, un radical sulfonyl.

Selon la présente invention définie ci-dessus, on préfère pour  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  et  $R_{14}$  plus particulièrement les radicaux méthyle ; éthyle ; isopropyle ; 25 hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; phényle ; benzyle ; les hétérocycles choisis parmi pyridynyle, imidazolyle, pyrimidinyle. Plus particulièrement, les radicaux  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  et  $R_{14}$  sont choisis parmi les groupes méthyle ; éthyle ; phényle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyméthyl ; carboxyéthyle.

$Z_1$  est de préférence choisi parmi le groupe constitué des radicaux 30 imidazolinium, triazolinium, thiazolinium, pyridinium, pyridazinium éventuellement substitué sur les atomes de carbone du cycle par un méthyl, un méthoxy, un carboxy,

un amino, un phényl, une pyrrolidine et sur l'atome d'azote par un méthyl, un 2-hydroxyethyl, un carboxyméthyl, un carboxyethyl.

$Z_2$  est de préférence choisi parmi les radicaux imidazolium, pyridinium, pyridazinium, pyrimidinium, pyrazinium.

5  $A_2$  est de préférence choisi parmi les radicaux pyrazolyle, pyrrolyle, imidazolyle, triazolyle, thiadiazolyle, éventuellement substitué.

10  $A_1$ ,  $A_3$  représentent indépendamment l'un de l'autre un radical aniline, aminopyridinyle, aminopyridazinyle éventuellement substitué par un atome d'hydrogène, par un radical alkyle par exemple choisi parmi méthyle, éthyle, un alkyl substitué par exemple hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1,2-dihydroxypropyle, 2,3-dihydroxypropyle, aminométhyle, aminoéthyle, aminopropyle ; par un radical trifluorométhyle ; par un hétérocycle choisi parmi N-pyrrolidinyle, N-pipéridinyle, N-morpholine, N-pipérazinyle ou N-imidazolyle, par un radical alkoxy comme méthoxy ou éthoxy, par un radical phosphonyle, par un radical siloxy, par un radical 1,2-diaminoéthyle, par un radical 2,3-diaminopropyle, par un radical acyle, par un radical acylamino, par un radical sulfonamide, par un radical uréido, par un radical sulfonylamino.

15 Les couples ( $A_1$ ,  $A_3$ ) préférés sont choisis parmi (radical aniline, radical aniline), (radical aniline, radical aminopyridinyle), (radical aminopyridinyle, radical aniline). De façon indépendante, chacun des radicaux constituant ces couples, est éventuellement substitué par un atome d'hydrogène, ou par un radical alkyle choisi parmi méthyle, éthyle, ou par un radical alkyle éventuellement substitué choisi parmi hydroxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, aminométhyle, 2-aminoéthyle, 1,2-diaminoéthyle, 2,3-diaminopropyle ou par un hétérocycle choisi parmi pyrrolidinyle, pipéridinyle, ou 25 par un radical méthoxy ; amino ; méthylamino ; diméthylamino ; 2-hydroxyethylamino

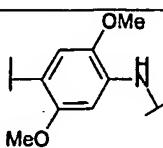
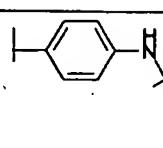
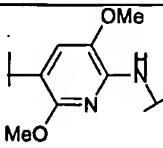
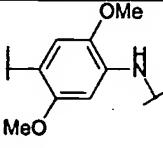
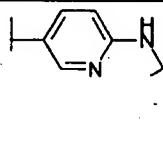
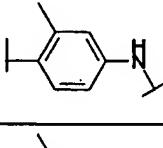
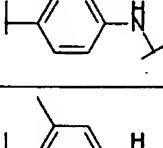
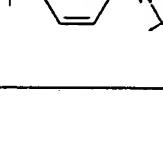
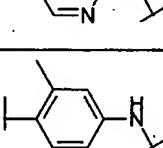
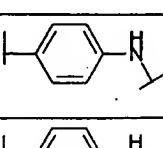
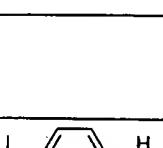
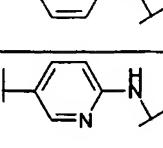
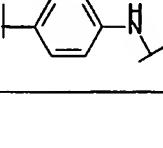
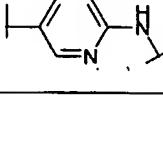
30 On choisira plus particulièrement les couples ( $A_1$ ,  $A_3$ ) suivants : (radical aniline, radical aniline) éventuellement substitué par un radical méthyle, éthyle, ou par un radical hydroxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, aminométhyle, 2-aminoéthyle, 1,2-diaminoéthyle, 2,3-diaminopropyle ou par un radical pyrrolidinyle, pipéridinyle, ou par un radical méthoxy ; amino ; méthylamino ; diméthylamino ; 2-hydroxyethylamino

Dans le cadre de l'invention, les anions organiques ou minéraux des formules (I) ou (II) peuvent être choisi parmi un halogénure tel que chlorure, bromure,

fluorure, iodure ; un hydroxyde ; un sulfate ; un hydrogénosulfate ; un alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ; un acétate ; un tartrate ; un oxalate ; un alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonate tel que méthylsulfonate ; un arylsulfonate substitué ou non substitué par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel que par exemple un 5 4-toluylsulfonate.

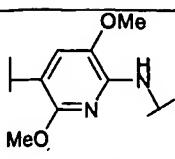
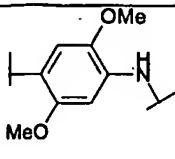
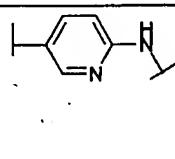
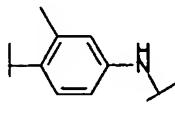
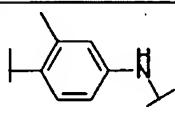
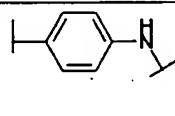
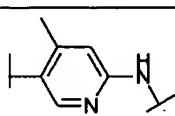
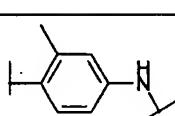
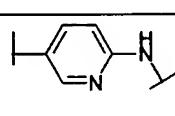
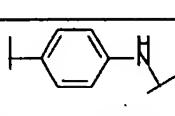
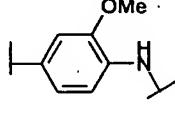
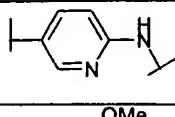
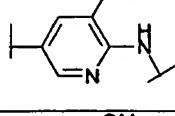
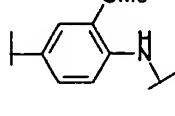
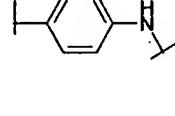
Dans le cadre de l'invention, les colorants azoiques de formule (I) sont de préférence choisis parmi les colorants suivants :

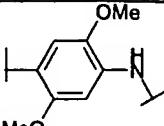
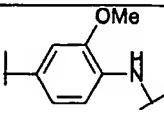
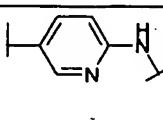
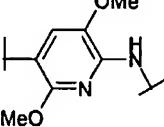
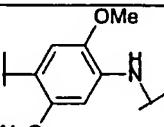
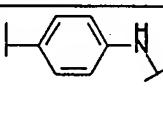
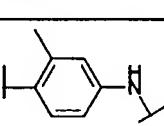
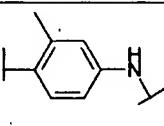
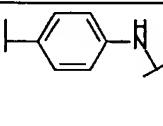
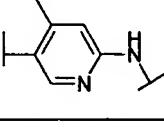
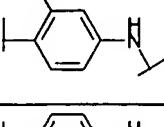
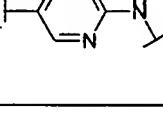
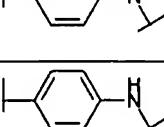
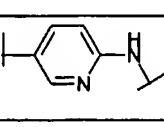
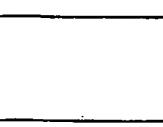
Composé	Z <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>3</sub>	n	Z <sub>2</sub>
1	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
2	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
3	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
4	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
5	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
6	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
7	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
8	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
9	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium

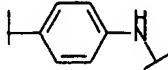
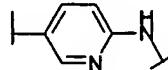
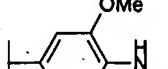
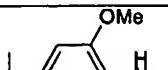
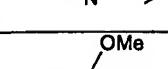
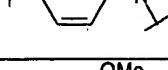
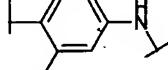
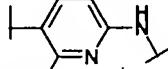
10	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
11	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
12	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
13	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
14	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
15	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
16	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
17	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
18	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
19	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
20	2-triazolinium			1	2-imidazolinium

21	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
22	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
23	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
24	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
25	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
26	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
27	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
28	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
29	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
30	2-triazolinium			1	2-imidazolinium

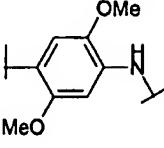
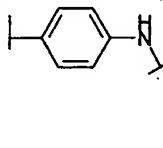
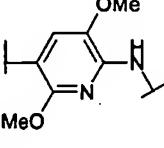
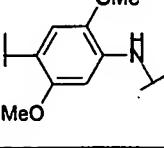
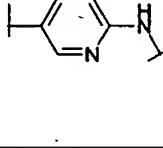
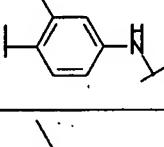
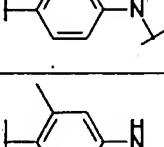
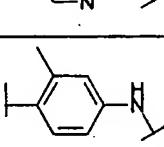
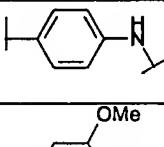
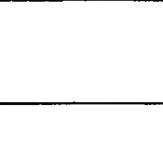
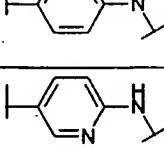
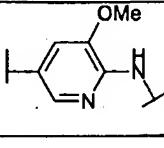
31	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
32	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
33	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
34	3-pyridinium			1	2-imidazolinium
35	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
36	3-pyridinium			1	2-imidazolinium
37	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
38	3-pyridinium			1	2-imidazolinium
39	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
40	3-pyridinium			1	2-imidazolinium
41	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
42	3-pyridinium			1	2-imidazolinium

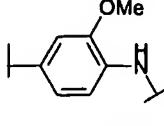
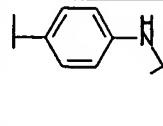
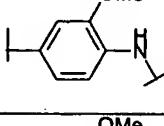
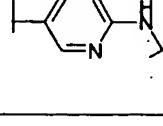
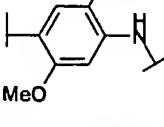
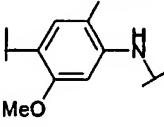
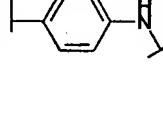
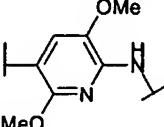
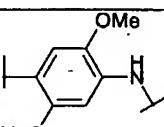
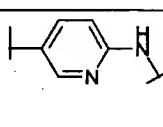
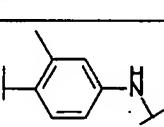
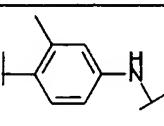
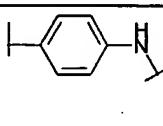
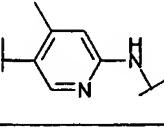
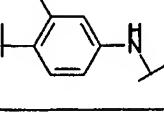
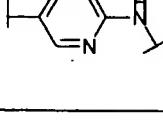
43	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
44	3-pyridinium			1	2-imidazolinium
45	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
46	3-pyridinium			1	2-imidazolinium
47	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
48	3-pyridinium			1	2-imidazolinium
49	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
50	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
51	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
52	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
53	2-imidazolinium			1	2-pyridinium

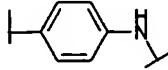
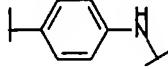
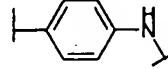
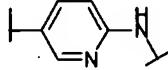
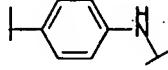
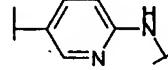
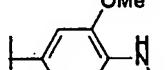
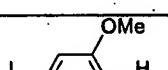
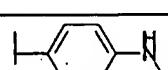
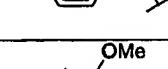
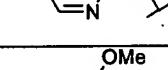
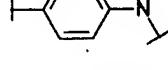
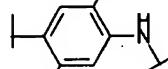
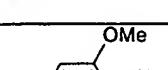
54	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
55	2-imidazolinium			1	2-pyridinium
56	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
57	2-imidazolinium			1	2-pyridinium
58	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
59	2-imidazolinium			1	2-pyridinium
60	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
61	2-imidazolinium			1	2-pyridinium
62	2-triazolinium			0	2-pyridinium
63	2-triazolinium			1	2-pyridinium
64	2-triazolinium			0	2-pyridinium

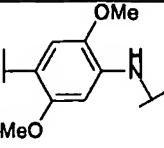
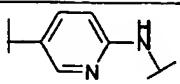
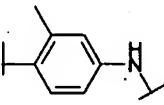
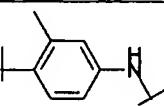
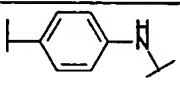
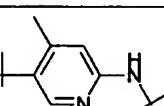
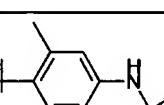
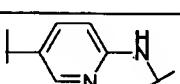
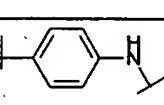
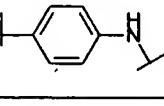
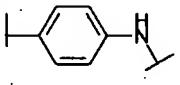
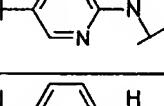
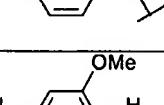
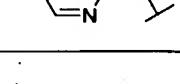
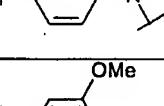
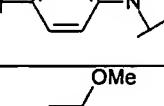
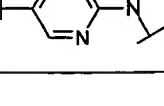
65	2-triazolinium			1	2-pyridinium
66	2-triazolinium			0	2-pyridinium
67	2-triazolinium			1	2-pyridinium
68	2-triazolinium			0	2-pyridinium
69	2-triazolinium			1	2-pyridinium
70	2-triazolinium			0	2-pyridinium
71	2-triazolinium			1	2-pyridinium
72	2-triazolinium			0	2-pyridinium
73	2-triazolinium			1	2-pyridinium
74	2-triazolinium			0	2-pyridinium

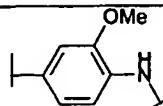
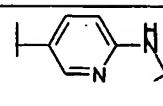
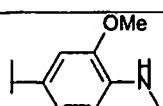
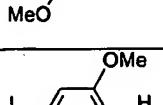
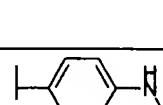
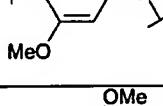
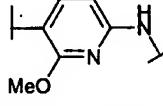
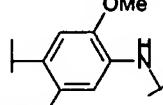
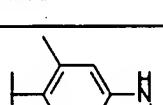
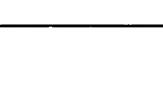
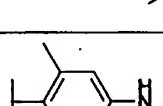
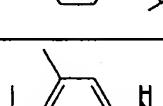
75	2-triazolinium			1	2-pyridinium
76	2-triazolinium			0	2-pyridinium
77	2-triazolinium			1	2-pyridinium
78	3-pyridinium			0	2-pyridinium
79	3-pyridinium			1	2-pyridinium
80	3-pyridinium			0	2-pyridinium
81	3-pyridinium			1	2-pyridinium
82	3-pyridinium			0	2-pyridinium
83	3-pyridinium			1	2-pyridinium
84	3-pyridinium			0	2-pyridinium
85	3-pyridinium			1	2-pyridinium
86	3-pyridinium			0	2-pyridinium

87	3-pyridinium			1	2-pyridinium
88	3-pyridinium			0	2-pyridinium
89	3-pyridinium			1	2-pyridinium
90	3-pyridinium			0	2-pyridinium
91	3-pyridinium			1	2-pyridinium
92	3-pyridinium			0	2-pyridinium
93	3-pyridinium			1	2-pyridinium
94	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
95	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
96	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
97	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium

98	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium
99	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium
100	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
101	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium
102	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
103	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium
104	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
105	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium
106	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
107	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium

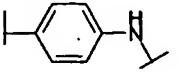
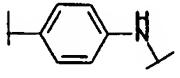
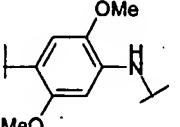
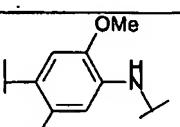
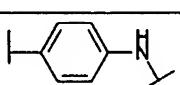
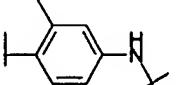
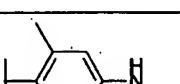
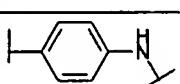
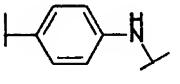
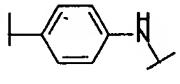
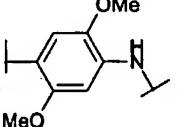
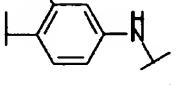
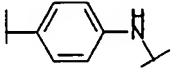
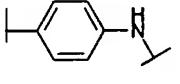
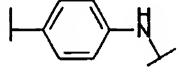
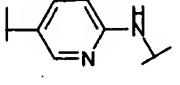
108	2-triazolinium			0	3-pyridazinium
109	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
110	2-triazolinium			0	3-pyridazinium
111	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
112	2-triazolinium			0	3-pyridazinium
113	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
114	2-triazolinium			0	3-pyridazinium
115	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
116	2-triazolinium			0	3-pyridazinium
117	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
118	2-triazolinium			0	3-pyridazinium

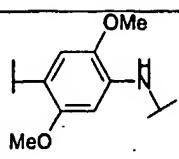
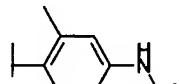
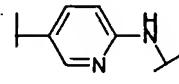
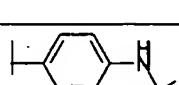
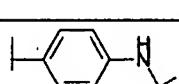
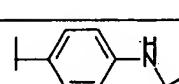
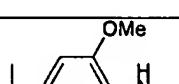
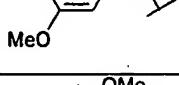
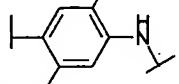
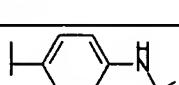
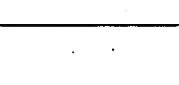
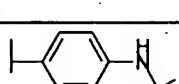
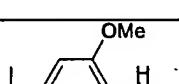
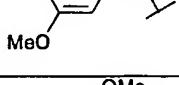
119	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
120	2-triazolinium			0	3-pyridazinium
121	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
122	2-triazolinium			0	3-pyridazinium
123	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
124	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
125	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
126	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
127	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
128	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
129	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
130	3-pyridinium			0	3-pyridazinium

131	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
132	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
133	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
134	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
135	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
136	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
137	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
138	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
139	3-pyridinium			1	3-pyridazinium

De préférence, les composés préférés et qui peuvent être synthétisés selon le mode opératoire décrit dans les exemples sont choisis parmi

Composé	Z <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>3</sub>	n	Z <sub>2</sub>
1	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
2	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
3	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
4	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
9	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
10	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
11	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
12	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
13	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
14	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
17	2-triazolinium			0	2-imidazolinium

18	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
25	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
26	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
29	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
30	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
34	3-pyridinium			1	2-imidazolinium
41	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
45	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
49	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
50	2-imidazolinium			1	2-pyridinium
51	2-imidazolinium			0	2-pyridinium

54	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
61	2-imidazolinium			1	2-pyridinium
78	3-pyridinium			0	2-pyridinium
79	3-pyridinium			1	2-pyridinium
86	3-pyridinium			0	2-pyridinium
87	3-pyridinium			1	2-pyridinium
94	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
95	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium
100	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
101	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium
105	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium

109	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
116	2-triazolinium			0	3-pyridazinium
121	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
124	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
125	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
130	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
131	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
132	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
133	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
136	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
137	3-pyridinium			1	3-pyridazinium

La concentration en colorant cationique azoïque de formule (I) peut varier entre 0,001 et 5% en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et de préférence entre environ 0,05 et 2%.

La composition de l'invention peut de plus comprendre un agent oxydant.

5 Cet agent oxydant peut être n'importe quel agent oxydant utilisé de façon classique pour la décoloration des fibres kératiniques. L'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée.

10 La composition selon l'invention peut de plus comprendre une base d'oxydation. Cette base d'oxydation peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation, par exemple les paraphénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

15 Parmi les paraphénylénediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diéthyl paraphénylénediamine, la N,N-dipropyl paraphénylénediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2-fluoro paraphénylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylénediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylénediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la N-( $\beta$ -dihydroxypropyl) paraphénylénediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylénediamine, la N-phényl paraphénylénediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylénediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylénediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylénediamine, la 4 aminophenyl pyrrolidine, le 2 thiényl paraphénylène diamine, le 2- $\beta$  hydroxyéthylamino 5-amino toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylénediamines citées ci-dessus, la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl 5 paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

Parmi les bis-phénylalkylénediamines, on peut citer à titre d'exemple, le 10 N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylénediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) 15 tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylénediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl 20 phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 25 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino 30 pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β-méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 5 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl 15 pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les 20 brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β-hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 25 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β-hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, 30 le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-

méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

La composition selon l'invention peut contenir de plus un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi 5 ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylénediamines, les métaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques et les coupleurs hétérocycliques.

A titre d'exemple, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 6-chloro-2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino 10 phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3,4-méthylénedioxybenzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 2 15 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine, la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont en 20 général présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et plus préférentiellement de 0,005 à 6 %. La ou les bases d'oxydation sont présentes en quantité de préférence comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et plus préférentiellement de 0,005 à 6 %.

25 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention pour les bases d'oxydation et les coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

30 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir des colorants directs différents de ceux de formule (I), ces colorants pouvant notamment

être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs cationiques, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthiniques.

Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant 5 organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools 10 aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer 15 divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs 20 polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

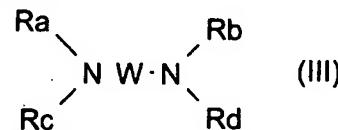
25 Ces adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels 30 composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons 5 classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

10 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (III) suivante :



15 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> et R<sub>d</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

20 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

25 L'invention a aussi pour objet un procédé de teinture directe qui comprend l'application d'une composition tinctoriale contenant un colorant de formule (I) telle que définie précédemment sur les fibres kératiniques. Après un temps de pause, les fibres kératiniques sont rincées laissant apparaître des fibres colorées.

30 L'application sur les fibres de la composition tinctoriale contenant le colorant cationique azoïque de formule (I) ou (II) peut être mise en œuvre en présence d'agent oxydant ce qui provoque la décoloration de la fibre. Cet agent oxydant peut être ajouté à la composition contenant le colorant cationique azoïque au moment de l'emploi ou

directement sur la fibre kératinique. Selon un mode de réalisation particulier, la composition contenant le colorant cationique azoïque de formule (I) est exempte de base d'oxydation et de coupleur.

L'invention a aussi pour objet un procédé de teinture d'oxydation permanente qui comprend l'application sur les fibres d'une composition tinctoriale qui comprend un colorant de formule (I), au moins une base d'oxydation et optionnellement au moins un coupleur, en présence d'un agent oxydant.

La base d'oxydation, le coupleur et l'agent oxydant sont tels que définis précédemment.

Dans le cadre de la teinture d'oxydation permanente, il est aussi possible d'utiliser comme agent oxydant des enzymes parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases.

La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent oxydant peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée sur les fibres simultanément ou séquentiellement à la composition tinctoriale.

Dans le cas de la teinture d'oxydation permanente ou de la teinture directe, la composition tinctoriale est mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, cet agent oxydant étant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pause de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampooing, rincées à nouveau puis séchées.

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au

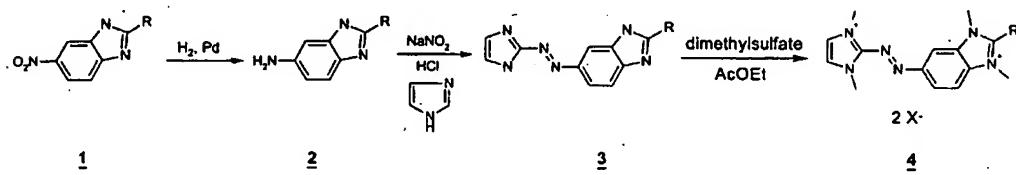
moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, 5 de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

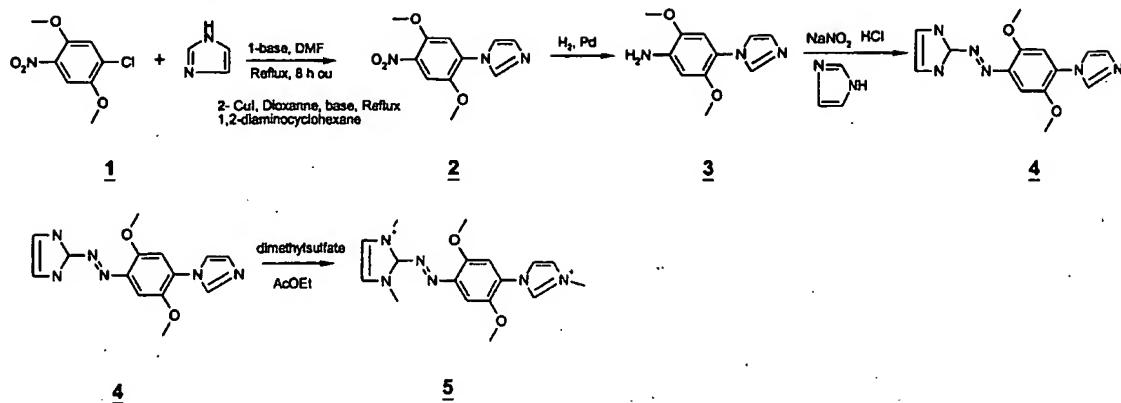
Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme la composition tinctoriale de l'invention et un deuxième compartiment renferme la composition oxydante. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les 10 cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Enfin l'invention a également pour objet les colorants azoïques cationiques de formule (I) ou (II) telle que définie précédemment dans lesquels R<sub>8</sub> est l'hydrogène. 15 Ces composés peuvent être obtenus à partir des procédés de préparation décrits par exemple dans les documents EP 810824, GB 9619573, RO 106572, J.Chem. Res., Synop. (1998), (10), 648-649, DE 19721619, US 5852179, Synth. Commun 1999, 29(13), 2271-2276, Org. Lett., 2001, 3, 2583, Org. Lett. 2001, 3, 2757J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1998, 2615-2622 et références issues de ces publications. En 20 particulier, les composés de formule (II) peuvent être obtenus de la façon suivante :

Voie 1 :



D'une façon générale, le composé 1 est dans une première étape réduit en composé 2 25 en présence d'hydrogène sous pression et de palladium. Ce composé réagit par la suite en présence de nitrite de sodium pour fournir un sel de diazonium qui peut être condensé sur l'imidazole et ainsi fournir le composé 3. La double cationisation s'effectue en présence de diméthylsulfate dans l'acétate d'éthyle pour fournir le composé 4.

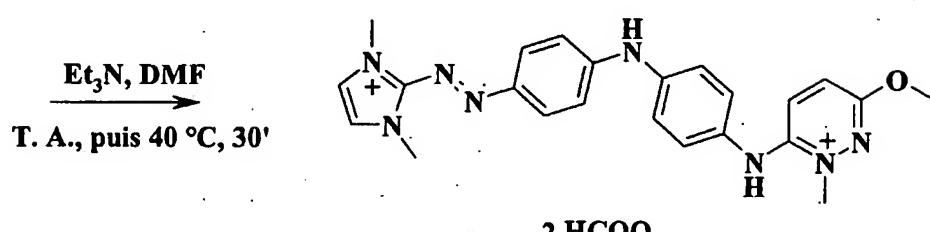
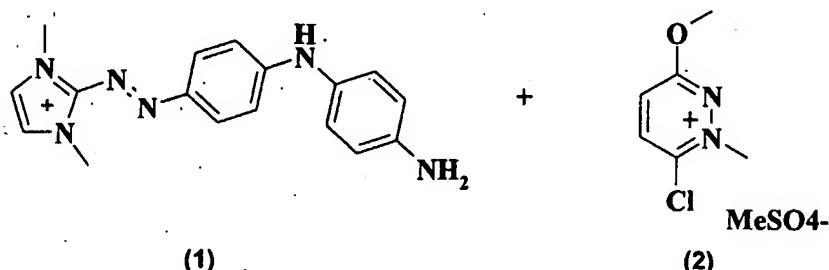
**Voie 2 :**

D'une façon générale, le composé 1 choisit de façon adéquate pourra réagir avec un 5 système hétéroaromatique à 5 chaînons tel que défini dans les revendications (ici un imidazole) en présence de base à reflux. Une alternative peut être proposée en utilisant un catalyseur au cuivre, une base, et un ligand, le 1,2-diaminocyclohexane à reflux. Le composé 3 est obtenu par réduction du composé 2 en utilisant du palladium sous pression d'hydrogène. Le composé 3 réagit par la suite en présence de nitrite de sodium pour fournir un sel de diazonium qui peut être condensé sur l'imidazole et ainsi 10 fournir le composé 4. La double cationisation s'effectue en présence de diméthylsulfate dans l'acétate d'éthyle pour fournir le composé 5.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois 15 présenter un caractère limitatif.

## EXEMPLES DE SYNTHESE

### **Exemple n°1 : préparation d'un composé de formule :**



5

Dans un ballon tout équipé on charge 0,05 g de composé (1); 0,04 g de composé (2), 0,3 ml de triéthylamine et 0,8 ml de DMF sec. Le mélange est laissé à température ambiante pendant 1 heure puis porté à 45°C. Le mélange réactionnel est ensuite filtré sur büchner. Le précipité est lavé avec quelques gouttes d'éthanol. Un volume V d'acétate d'éthyle est alors ajouté à la solution filtrée. Un nouveau précipité est formé puis filtré sur büchner. Celui-ci est alors séché sous vide. Après purification, une poudre de couleur rouge très foncée brillante est obtenue. On obtient ainsi un colorant donnant une teinture fushia

Les caractéristiques en absorption UV de ce produit sont les suivantes :

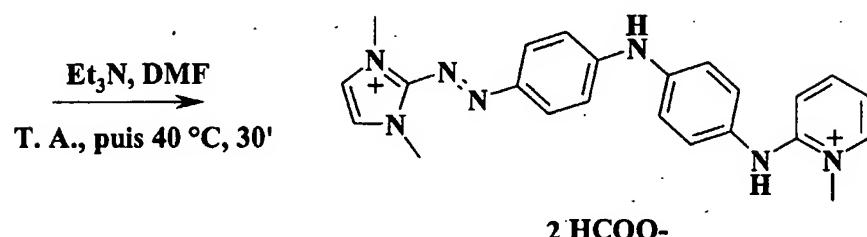
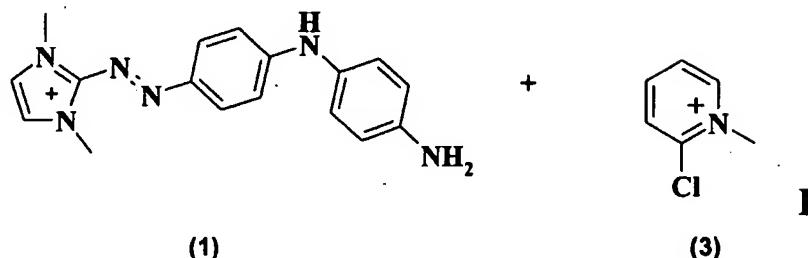
UV (acétonitrile-eau 50/50)  $\lambda_{\text{max}} = 513 \text{ nm}$

## 20 Analyses :

RMN 1H : (400MHz-DMSO) ppm :

3.99 (s-3H) ; 4.02 (s-3H) ; 4.11(s-3H) ; 7.24(d-2H,  $J$  = 9.13 Hz) ;7.30 (m-3H) ; 7.45 (d-2H,  $J$  = 9.75 Hz) ; 7.63 (s-2H) ; 8.05 (d-2H,  $J$  = 12 Hz)

## Exemple n°2 : préparation d'un composé de formule :



5 Dans un ballon tout équipé on charge 0,05 g de composé (1), 0,037 g de composé (3), 0,3 ml de triéthylamine et 0,8 ml de DMF sec. Le mélange est laissé à température ambiante pendant 1 heure puis porté à 45°C. Le mélange réactionnel est ensuite filtré sur bûchner. Le précipité est lavé avec quelques gouttes d'éthanol. Un volume V d'acétate d'éthyle est alors ajouté à la solution filtrée. Un nouveau précipité 10 est formé puis filtré sur bûchner. Celui-ci est alors séché sous vide. Après purification, une poudre de couleur rouge très foncée brillante est obtenue.

Les caractéristiques en absorption UV de ce produit sont les suivantes :

UV (acétonitrile-eau 50/50)  $\lambda_{\text{max}} = 516 \text{ nm}$

15

### **Analyses :**

Massen ESI+ : m/z = 398[M<sup>2+</sup>]  
m/z = 200[M<sup>2+</sup>/2 + H]

20 RMN 1H : (400MHz-DMSO) ppm :

4.01 (s-6H) ; 7.09 (m-1H) ; 7.30(m-1H) ; 7.44 (m-5H) ; 7.74 (s-2H) ; 8 (m-4H) ; 8.36 (m-1H) ; 10.14 (s-2H).

On obtient ainsi un colorant donnant une teinture fushia.

### EXEMPLES DE TEINTURE

5           On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en mole):

Exemple	3
Colorant azoïque de l'exemple 1	$5 \times 10^{-4}$ mole
Polyéthylène glycol 8 OE	12 g
Alcool benzyllique	10 g
Tampon Borate q.s.p	100 g
pH	9,05

Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids).

10           Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs, permanentés (BP) ou naturel (BN) (1 g de mèche pour 10 g de solution). Après 20 min de pose, les mèches sont rinçées, lavées avec un shampooing standard, rinçées à nouveau puis séchées.

15           Chaque mèche est évaluée avant et après la teinture dans le système L\*a\*b\*, au moyen d'un spectrophotomètre CM 2002 MINOLTA ®, (Illuminant D65).

Dans l'espace L\*a\*b\*, la clarté est indiquée par la valeur L\* sur une échelle de 0 à 100 alors que les coordonnées chromatiques sont exprimées par a\* et b\* qui indiquent deux axes de couleur, a\* l'axe rouge-vert et b\* l'axe jaune-bleu.

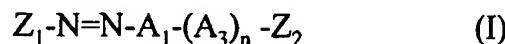
20           Selon ce système, plus la valeur de L est élevée, plus la couleur est claire et peu intense. Inversement, plus la valeur de L est faible, plus la couleur est foncée ou très intense.

Les résultats de teinture suivants ont été obtenus.

	Cheveux naturels			Cheveux permanentés		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Exemple 1	19,9	6,9	-2,24	20,4	4,90	-3,05

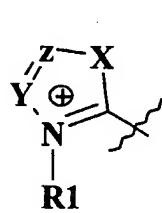
## REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins un colorant 5 monoazoïque dicationique de formules (I) ou (II) suivantes :

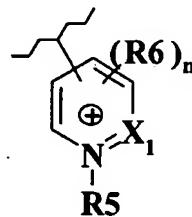


formules dans lesquelles

10 • n est égal à 0 ou 1,  
 •  $Z_1$  représente un radical hétéroaromatique cationique à 5 ou 6 chaînons de formules (III) ou (IV) :



V (III)



V (IV)

où

15 - X représente  $NR_3$ , S ou O, Z représente  $CR_2$  ou N et Y représente  $CR_4$  ou N avec les conditions suivantes :

lorsque X est  $NR_3$  ou O et Z est  $CR_2$ , alors Y est  $CR_4$  ou N,

lorsque X est S alors Z est N ou Y est N

lorsque X est S et Z est N alors et Y est  $CR_4$

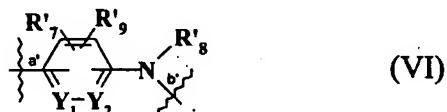
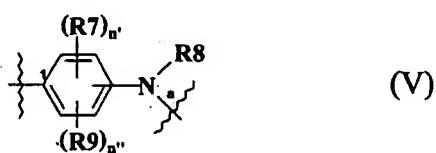
20 -  $X_1$  représente  $CR_6$  ou N,  
 - m est un nombre entier égal à 0,1,2 ou 3;  
 -  $R_1$ ,  $R_3$  et  $R_5$  représentent indépendamment l'un de l'autre une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{10}$ , saturée ou insaturée ; linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle carboné ayant de 5 à 7 chaînons, éventuellement aromatique ; un ou plusieurs 25 atomes de carbone pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, d'halogènes, de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , à l'exception du carbone relié à

l'atome d'azote du cycle de formule (III) ou (IV) ; les radicaux R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> ou R<sub>5</sub> ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

- R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>6</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle carboné ayant de 5 à 7 chaînons, éventuellement aromatique ; un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, ou par un groupement SO<sub>2</sub> ; les radicaux R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> ou R<sub>6</sub> ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; les radicaux R<sub>2</sub> et R<sub>4</sub> peuvent former ensemble un cycle aromatique carboné,

- V représente un anion organique ou minéral,

- A<sub>1</sub> et A<sub>3</sub> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent de formules (V) ou (VI)



15.

dans lesquelles

- n' est un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3,
- n'' est un nombre entier égal à 0 ou 1,
- Y<sub>1</sub>-Y<sub>2</sub> représente C-N ou N-N,

20 - lorsque n = 0, alors la liaison a du groupement A<sub>1</sub> de la formule (V) est relié à la fonction Z<sub>2</sub> de la formule (I) ou,

- lorsque n = 0, alors la liaison b' du groupement A<sub>1</sub> de la formule (VI) est reliée à la fonction Z<sub>2</sub> de la formule (I),

- lorsque n = 1, alors la liaison a du groupement A<sub>1</sub> de la formule (V) est reliée au C<sub>1</sub> du groupement A<sub>3</sub> de formule (V), la liaison a du groupement A<sub>3</sub> de formule (V) étant reliée à la fonction Z<sub>2</sub> de la formule (I) ou,

25

- lorsque  $n = 1$ , alors la liaison  $a$  du groupement  $A_1$  de la formule (V) est reliée au carbone porteur de la liaison  $a'$  du groupement  $A_3$  de la formule (VI), la liaison  $b'$  étant reliée à la fonction  $Z_2$  de la formule (I),
- lorsque  $n = 1$ , alors la liaison  $b'$  du groupement  $A_1$  de la formule (VI) est reliée au carbone  $C_1$  du groupement  $A_3$  de formule (V), la liaison  $a$  étant reliée à la fonction  $Z_2$  de la formule (I) ou,
- lorsque  $n = 1$ , alors la liaison  $b'$  du groupement  $A_1$  de la formule (VI) est reliée au carbone porteur de la liaison  $a'$  du groupement  $A_3$  de formule (VI), la liaison  $b'$  du groupement  $A_3$  de la formule (VI) étant reliée à la fonction  $Z_2$  de la formule (I),

10 -  $R_8$  et  $R'_8$  représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe non cationique choisi parmi un atome hydrogène, une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{10}$ , linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle carboné ayant de 5 à 7 chaînons, éventuellement aromatique ; un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, ou par un

15 groupement  $SO_2$  à l'exception du carbone relié à l'atome d'azote ; les radicaux  $R_8$  ou  $R'_8$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

- $R_7$ ,  $R_9$ ,  $R'_7$  et  $R'_9$  représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe non cationique tel que défini pour  $R_2$  ou un groupe cationique  $Z_3$ , à la condition qu'un seul des groupes  $R_7$ ,  $R_9$ ,  $R'_7$  et  $R'_9$  est cationique,

20 -  $R_7$  avec  $R_8$ , respectivement  $R'_7$  avec  $R'_8$  peuvent former ensemble un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons saturé,

- $Z_3$  est un groupe cationique représenté par la formule (VII) suivante

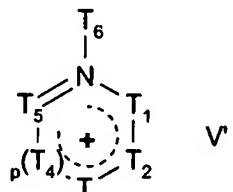


dans laquelle :

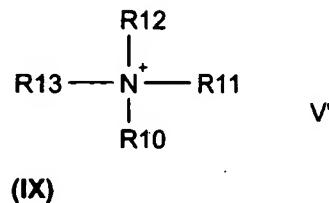
25 -  $B$  représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons éventuellement aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, de soufre, ou par un radical  $SO_2$  à l'exception du carbone relié à l'atome d'azote ;  $B$  ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso,

30 - le radical  $B$  est relié à  $D$  par l'un quelconque des atomes du radical  $D$ ,

- $n'''$  peut prendre la valeur 0 ou 1,
- D est choisi parmi les groupes cationiques de formules (VIII) et (IX) suivantes :



(VIII)



(IX)

dans lesquelles :

- p peut prendre la valeur 0 ou 1 ;
- $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_4$ , indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'oxygène ; un atome de soufre ; un atome d'azote non substitué ou substitué par un radical  $R_{14}$  ; ou un atome de carbone non substitué ou substitué par un ou deux radicaux  $R_{14}$ , identiques ou différents ;
- $T_5$  représente un atome d'azote ; ou un atome de carbone non substitué ou substitué par un radical  $R_{14}$  ;
- $T_6$  peut prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessous pour le radical  $R_{14}$ , étant entendu que  $T_6$  est différent d'un atome d'hydrogène ;
- $T_1$  ou  $T_5$  peuvent, en outre, former avec  $T_6$  un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant non substitué ou substitué par un ou deux radicaux  $R_{14}$  identiques ou différents ;
- deux des radicaux adjacents  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  et  $T_5$  peuvent en outre former un cycle comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone non substitué ou substitué par un ou deux radicaux  $R_{14}$  identiques ou différents, un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical  $R_{14}$ , un atome d'oxygène ou un atome de soufre ;
- $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  et  $R_{14}$ , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée comportant de 1 à 10 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, éventuellement aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome

d'oxygène, d'azote, de soufre, ou par un groupe  $\text{SO}_2$ , et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

5 -  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  et  $\text{R}_{12}$  peuvent également former, deux à deux avec l'atome d'azote quaternaire auquel ils sont rattachés, un ou plusieurs cycles saturés comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone non substitué ou substitué par un ou deux radicaux  $\text{R}_{14}$  identiques ou différents, un atome d'azote non substitué ou substitué par un radical  $\text{R}_{14}$ , un atome d'oxygène, ou un atome de soufre,

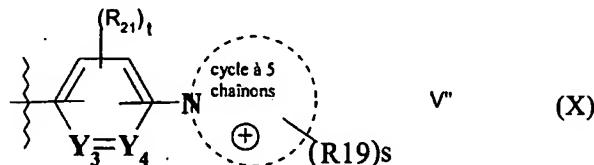
10 - lorsque  $n'' = 0$ , alors le groupement de formule (IX) peut être relié au composé de formule (V) et (VI) directement par l'atome d'azote de l'ammonium quaternaire,  $\text{R}_{13}$  représentant dans ce cas une simple liaison,

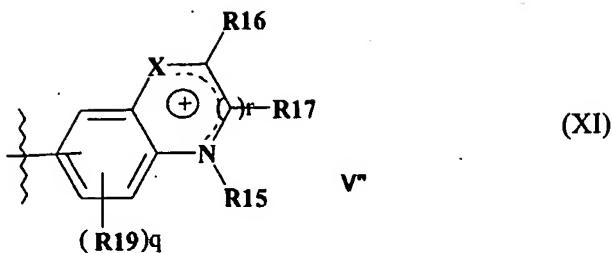
15 -  $\text{V}'$  représente un anion organique ou minéral,

•  $\text{Z}_2$  représente une chaîne hydrocarbonée en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle carboné ayant de 5 à 7 chaînons, éventuellement aromatique ; un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un ou 20 plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou par un groupement  $\text{SO}_2$ . ledit radical  $\text{Z}_2$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; un groupe cationique  $\text{Z}_3$  tel que défini ci-dessus,

avec la réserve que  $\text{Z}_2$  n'est pas cationique lorsque  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_7'$  ou  $\text{R}_9'$  est cationique,

•  $\text{A}_2$  représente un radical de formule (X) correspondant à un radical 25 aromatique carboné, pyridinique ou pyridazinique substitué par un radical hétéroaromatique cationique à 5 chaînons, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux  $\text{R}_{19}$  de même définition que  $\text{R}_2$  ; un radical de formule (XI) :





dans lesquelles

- $r$  est un entier égal à 0 ou 1,
- 5 -  $q$  est un entier égal à 0, 1, 2 ou 3,
- $s$  est un entier égal à 0, 1, 2, 3, 4 ou 5,
- $t$  est un entier égal à 0, 1 ou 2.
- $Y_3=Y_4$  représente  $C=C$ ,  $C=N$  ou  $N=N$ ,
- si  $r = 0$  alors  $X$  représente  $O$ ,  $S$ ,  $NR_{18}$ ,  $CR_{20}$ ,
- 10 - si  $r = 1$  alors  $X$  représente  $CR_{20}$ ,
- $R_{15}$  et  $R_{18}$  ont la même définition que  $R_1$ , définie ci-dessus,
- $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$  ont la même définition que  $R_2$  définie ci-dessus,
- $V''$  représente un anion organique ou minéral,

15 avec la condition que dans la formule (I) un des groupes  $A_1$ ,  $Z_2$  et  $A_3$  est un groupe cationique.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle les radicaux  $R_1$ ,  $R_3$  et  $R_5$  sont choisis parmi un radical alkyle ou alcényle en  $C_1-C_4$  pouvant être substitué par un ou plusieurs substituants hydroxy, amino éventuellement substitué, carboxyl ;

20 un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes, un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1-C_4$ , alkoxy en  $C_1-C_4$ , amino, hydroxy, trifluorométhyle, alkylamino en  $C_1-C_4$ , carboxy ou sulfonyle ; un radical benzyle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes, un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1-C_4$ , alkoxy en  $C_1-C_4$ , amino, trifluorométhyle ; un hétérocycle choisi parmi l'imidazole, le thiazole, la pyridine ou la pyrimidine ; un radical  $(CH_2)_p-T-(CH_2)_q-V_1R'$  où  $p$  et  $q$  sont entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3,  $R'$  représente H ou méthyle et  $T$  et  $V_1$  désignent indépendamment un atome d'oxygène ou un radical  $NR''$  avec  $R''$  désignant un hydrogène ou un méthyle.

3. Composition selon la revendication 2 dans laquelle  $R_1$ ,  $R_3$  et  $R_5$  sont choisis parmi les radicaux méthyle ; éthyle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyméthyle ; carboxyéthyle ; phényle ; benzyle ; les hétérocycles choisis parmi pyridyle, imidazolyde, pyrimidinyle.
- 5 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle  $R_1$  et  $R_3$  sont choisis parmi les groupes méthyle ; éthyle ; phényle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyméthyl ; carboxyéthyle.
- 10 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle les radicaux  $R_2$ ,  $R_4$  et  $R_6$  sont choisis parmi un atome d'hydrogène ; un radical alkyle ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs hydroxy, amino ou un halogène ; un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, hydroxy, amino, alcoxy, carboxyle, trifluorométhyle, sulfonique ; les radicaux benzyle ; les radicaux benzyles substitués par un alcoxy, hydroxy ; un hétérocycle choisi parmi N-pyrrolidinyle, N-pipéridinyle, N-morpholine, N-15 pipérazinyle ou N-imidazolyde ; un radical alcoxy ; un radical phosphonyle ; un radical siloxy ; un radical amino ; un radical (di)alkylamino en  $C_1$ - $C_4$  ; un radical acyle ; un radical acylamino ; un radical sulfonamide ; un radical uréido ; un radical sulfonylamino.
- 20 6. Composition selon la revendication 5 dans laquelle  $R_2$ ,  $R_4$  et  $R_6$  sont l'hydrogène ; un radical alkyle choisi parmi méthyle, éthyle ; un radical alkyle substitué choisi parmi trifluorométhyle ; hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, aminométhyle, aminoéthyle ; un benzyle ; un phényl éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux méthyle, hydroxy, amino, méthoxy ; 2-méthoxybenzyle ; 4-méthoxybenzyle ; 2-hydroxybenzyle ; 4-hydroxybenzyle ; un 25 hétérocycle choisi parmi pyrrolidinyle, pipéridinyle ; un radical méthoxy ; un radical acyle ; un radical amino ; un radical (di)alkylamino en  $C_1$ - $C_4$ .
7. Composition selon la revendication 6 dans laquelle  $R_2$ ,  $R_4$  et  $R_6$  sont choisis parmi l'hydrogène ; méthyle ; éthyle ; trifluorométhyle ; phényle ; pyrrolidinyle ; méthoxy ; amino.
- 30 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle  $R_8$  et  $R_8'$  sont choisis parmi un radical alkyle ou alcényle en  $C_1$ - $C_4$  pouvant être substitué par un ou plusieurs substituants hydroxy, amino éventuellement

substitué, carboxyl ; un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes, un ou plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino, hydroxy, trifluorométhyle, alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxy ou sulfonyle ; un hétérocycle choisi parmi l'imidazole, le thiazole, la pyridine ou la pyrimidine ; un radical (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-T-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-V<sub>1</sub>R' où p et q sont entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3, R' représente H ou méthyle et T et V<sub>1</sub> désignent indépendamment un atome d'oxygène ou un radical NR" avec R" désignant un hydrogène ou un méthyle.

9. Composition selon la revendication 8 dans laquelle R<sub>8</sub> et R'<sub>8</sub> sont choisis parmi les radicaux Hydrogène ; méthyle ; éthyle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyméthyle ; carboxyéthyle ; phényle ; les hétérocycles choisis parmi pyridynyle, imidazolyle, pyrimidinyle, de préférence parmi l'hydrogène ; méthyle ; éthyle ; phényle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyméthyl ; carboxyéthyle.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle B est choisi parmi un radical alkyle éventuellement substitué choisi parmi méthyle, éthyle, propyle ; hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, aminométhyle, aminoéthyle ; un méthoxybenzyle ; un hétérocycle choisi parmi pipérazinyle, de préférence parmi un radical méthyle ; éthyle ; propyle ; phényle ; pypérazinyle ; triazine.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub> sont choisis parmi un hydrogène ; un radical alkyle ou alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> pouvant être substitué par un substituant hydroxy, amino éventuellement substitué ; un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes, un ou plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino, hydroxy, trifluorométhyle, alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxy ou sulfonyle ; un radical benzyle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes, un ou plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino, trifluorométhyle ; un radical (poly)aminoalkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-T-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-V<sub>1</sub>R' où p et q sont entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3, R' représente H ou méthyle et T et V<sub>1</sub> désignent indépendamment un atome d'oxygène ou un radical NR" avec R" désignant un hydrogène ou un méthyle, un radical sulfonyl.

12. Composition selon la revendication 11 dans laquelle R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub> sont choisis parmi les radicaux méthyle ; éthyle ; isopropyle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; phényle ; benzyle ; les hétérocycles choisis parmi pyridynyle,

imidazolyle, pyrimidinyle, de préférence parmi les radicaux méthyle ; éthyle ; phényle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyméthyl ; carboxyéthyle.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle Z<sub>1</sub> est choisi parmi les radicaux imidazolinium, triazolinium, pyridinium, 5 pyridazinium éventuellement substitué sur les atomes de carbone du cycle par un méthyle, un méthoxy, un carboxy, un amino, un phényle, une pyrrolidine et sur l'atome d'azote par un méthyl, un 2-hydroxyethyl, un carboxyméthyl, un carboxyethyl.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle Z<sub>2</sub> est choisi parmi radicaux imidazolium, pyridinium, pyridazinium, 10 pyrimidinium, pyrazinium

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans laquelle A<sub>2</sub> est choisi parmi les radicaux pyrazolyle, pyrrolyle, imidazolyle, triazolyle, thiadiazolyle, éventuellement substitué.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 dans laquelle A<sub>1</sub>, A<sub>3</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un radical aniline, 15 aminopyridinyle, aminopyridazinyle éventuellement substitué par un atome d'hydrogène, par un radical méthyle, éthyle, hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1,2-dihydroxypropyle, 2,3-dihydroxypropyle, aminométhyle, aminoéthyle, aminopropyle ; par un radical trifluorométhyle ; par un hétérocycle choisi 20 parmi N-pyrrolidinyle, N-pipéridinyle, N-morpholine, N-pipérazinyle ou N-imidazolyle, par un radical alcoxy, par un radical phosphonyle, par un radical siloxy, par un radical 1,2-diaminoéthyle, par un radical 2,3-diaminopropyle, par un radical acyle, par un radical acylamino, par un radical sulfonamide, par un radical uréido, par un radical sulfonylamino.

25 17. Composition selon la revendication 16 dans laquelle A<sub>1</sub>, A<sub>3</sub> sont choisis parmi les couples (A<sub>1</sub>, A<sub>3</sub>) suivants (radical aniline, radical aniline), (radical aniline, radical aminopyridinyle), (radical aminopyridinyle, radical aniline).

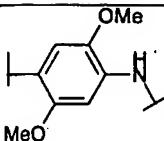
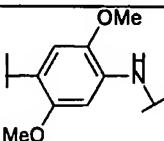
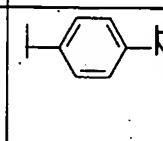
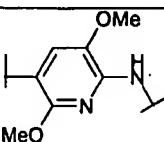
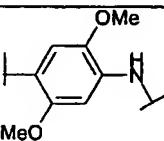
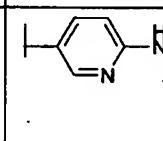
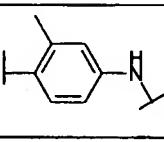
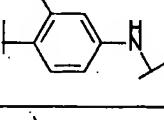
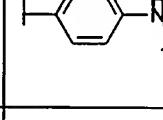
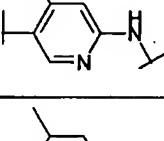
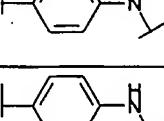
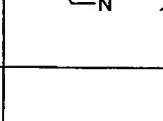
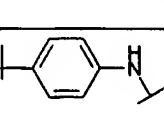
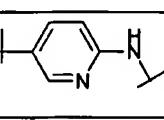
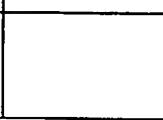
30 18. Composition selon la revendication 17 dans laquelle le couple (A<sub>1</sub>, A<sub>3</sub>) est le couple (radical aniline, radical aniline) éventuellement substitué par un radical méthyle, éthyle ou par un radical hydroxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, aminométhyle, 2-aminoéthyle, 1,2-diaminoéthyle, 2,3-diaminopropyle ou par un radical pyrrolidinyle,

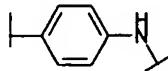
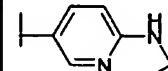
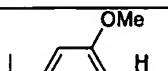
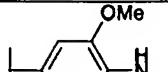
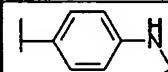
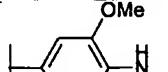
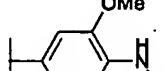
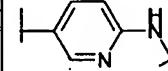
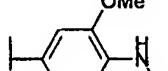
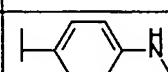
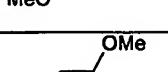
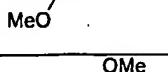
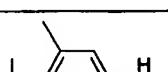
pipéridinyle, ou par un radical méthoxy ; amino ; méthylamino ; diméthylamino ; 2-hydroxyethylamino.

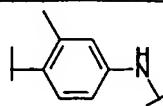
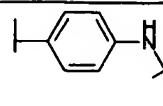
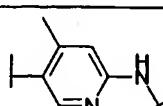
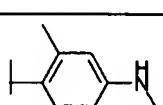
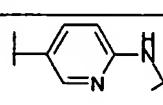
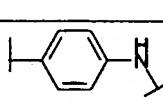
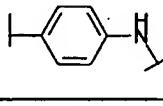
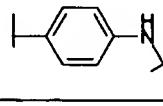
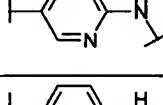
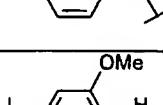
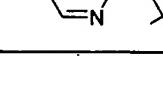
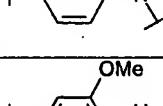
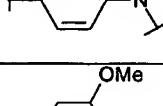
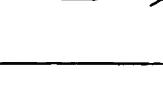
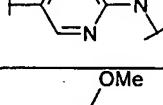
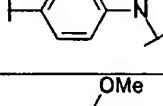
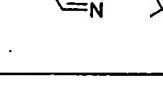
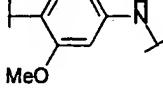
19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 dans laquelle le colorant azoïque correspond à la formule (I) dans laquelle  $Z_1$  est un groupe 5 imidazolium,  $n$  est égal à 1, le couple  $A_1, A_3$  est un couple (radical aniline, radical aniline) et  $Z_2$  est choisi parmi les radicaux imidazolium, pyridinium, pyridazinium, pyrimidinium, pyrazinium, de préférence pyridinium ou pyrimidinium.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 dans laquelle le colorant azoïque de formule (I) est choisi parmi

Composé	$Z_1$	$A_1$	$A_3$	$n$	$Z_2$
1	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
2	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
3	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
4	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
5	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
6	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
7	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
8	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium

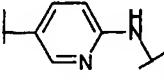
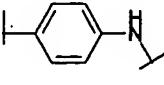
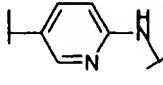
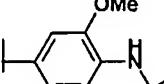
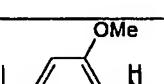
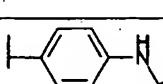
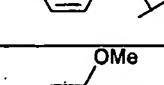
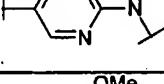
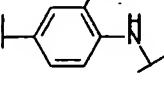
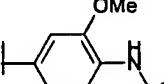
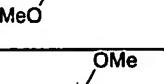
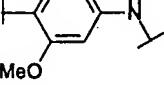
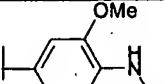
9	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
10	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
11	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
12	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
13	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
14	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
15	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
16	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
17	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
18	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
19	2-triazolinium			0	2-imidazolinium

20	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
21	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
22	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
23	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
24	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
25	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
26	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
27	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
28	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
29	2-triazolinium			0	2-imidazolinium

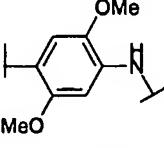
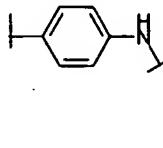
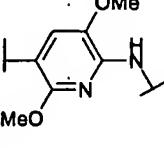
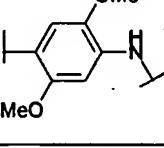
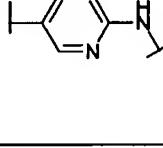
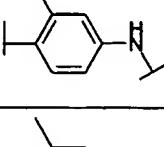
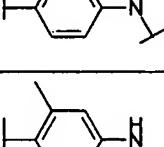
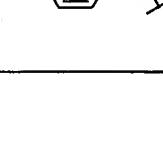
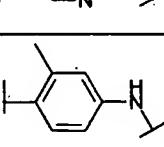
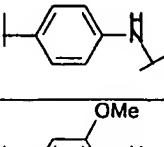
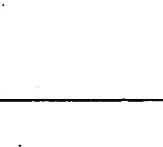
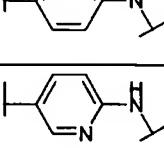
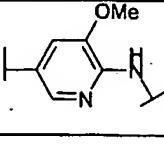
30	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
31	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
32	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
33	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
34	3-pyridinium			1	2-imidazolinium
35	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
36	3-pyridinium			1	2-imidazolinium
37	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
38	3-pyridinium			1	2-imidazolinium
39	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
40	3-pyridinium			1	2-imidazolinium
41	3-pyridinium			0	2-imidazolinium

42	3-pyridinium			1	2-imidazolinium
43	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
44	3-pyridinium			1	2-imidazolinium
45	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
46	3-pyridinium			1	2-imidazolinium
47	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
48	3-pyridinium			1	2-imidazolinium
49	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
50	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
51	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
52	2-imidazolinium			0	2-pyridinium

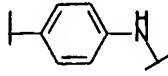
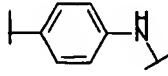
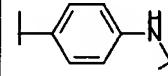
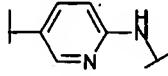
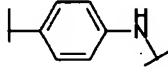
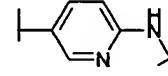
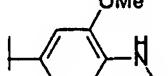
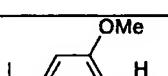
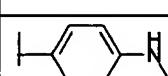
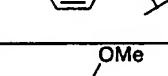
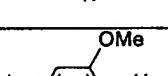
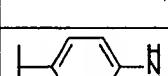
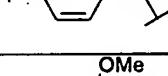
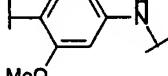
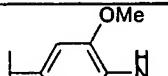
53	2-imidazolinium			1	2-pyridinium
54	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
55	2-imidazolinium			1	2-pyridinium
56	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
57	2-imidazolinium			1	2-pyridinium
58	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
59	2-imidazolinium			1	2-pyridinium
60	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
61	2-imidazolinium			1	2-pyridinium
62	2-triazolinium			0	2-pyridinium
63	2-triazolinium			1	2-pyridinium

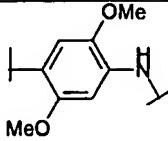
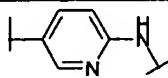
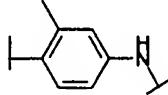
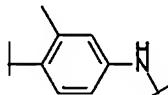
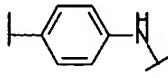
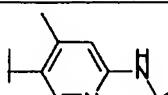
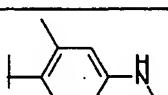
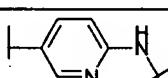
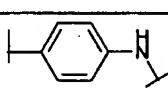
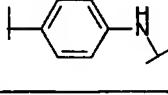
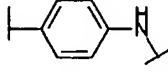
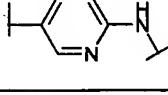
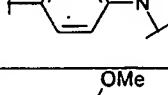
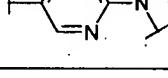
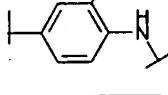
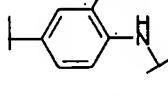
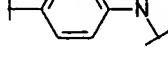
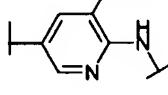
64	2-triazolinium			0	2-pyridinium
65	2-triazolinium			1	2-pyridinium
66	2-triazolinium			0	2-pyridinium
67	2-triazolinium			1	2-pyridinium
68	2-triazolinium			0	2-pyridinium
69	2-triazolinium			1	2-pyridinium
70	2-triazolinium			0	2-pyridinium
71	2-triazolinium			1	2-pyridinium
72	2-triazolinium			0	2-pyridinium
73	2-triazolinium			1	2-pyridinium
74	2-triazolinium			0	2-pyridinium

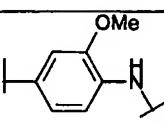
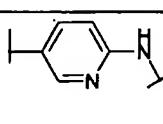
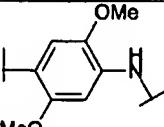
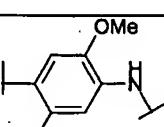
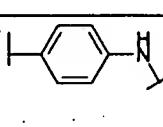
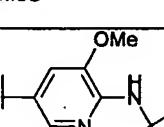
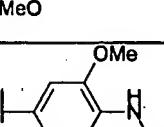
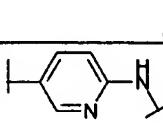
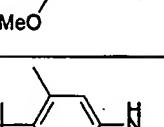
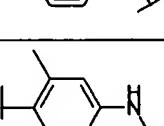
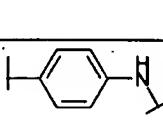
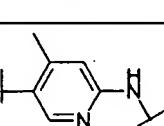
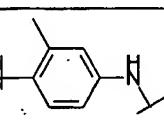
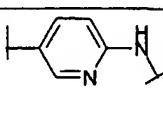
75	2-triazolinium			1	2-pyridinium
76	2-triazolinium			0	2-pyridinium
77	2-triazolinium			1	2-pyridinium
78	3-pyridinium			0	2-pyridinium
79	3-pyridinium			1	2-pyridinium
80	3-pyridinium			0	2-pyridinium
81	3-pyridinium			1	2-pyridinium
82	3-pyridinium			0	2-pyridinium
83	3-pyridinium			1	2-pyridinium
84	3-pyridinium			0	2-pyridinium
85	3-pyridinium			1	2-pyridinium
86	3-pyridinium			0	2-pyridinium

87	3-pyridinium			1	2-pyridinium
88	3-pyridinium			0	2-pyridinium
89	3-pyridinium			1	2-pyridinium
90	3-pyridinium			0	2-pyridinium
91	3-pyridinium			1	2-pyridinium
92	3-pyridinium			0	2-pyridinium
93	3-pyridinium			1	2-pyridinium
94	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
95	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
96	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
97	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium

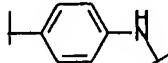
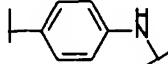
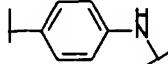
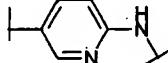
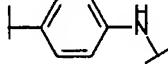
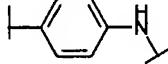
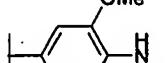
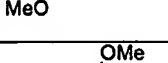
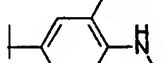
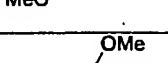
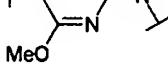
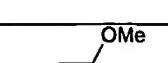
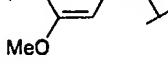
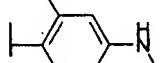
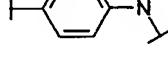
98	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium
99	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium
100	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
101	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium
102	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
103	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium
104	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
105	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium
106	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
107	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium

108	2-triazolinium			0	3-pyridazinium
109	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
110	2-triazolinium			0	3-pyridazinium
111	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
112	2-triazolinium			0	3-pyridazinium
113	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
114	2-triazolinium			0	3-pyridazinium
115	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
116	2-triazolinium			0	3-pyridazinium
117	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
118	2-triazolinium			0	3-pyridazinium

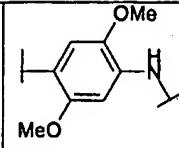
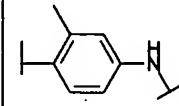
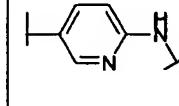
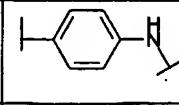
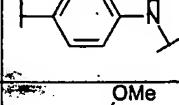
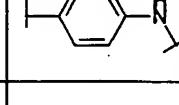
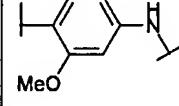
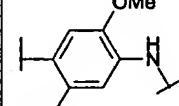
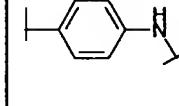
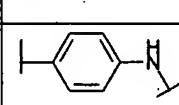
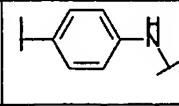
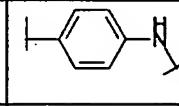
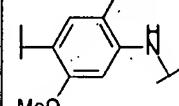
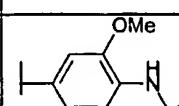
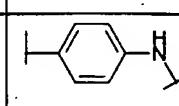
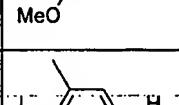
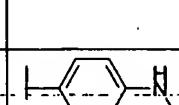
119	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
120	2-triazolinium			0	3-pyridazinium
121	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
122	2-triazolinium			0	3-pyridazinium
123	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
124	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
125	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
126	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
127	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
128	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
129	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
130	3-pyridinium			0	3-pyridazinium

131	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
132	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
133	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
134	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
135	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
136	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
137	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
138	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
139	3-pyridinium			1	3-pyridazinium

21. Composition selon la revendication 20 dans laquelle le colorant azoïque de formule (I) est choisi parmi :

Composé	$Z_1$	$A_1$	$A_3$	$n$	$Z_2$
1	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
2	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
3	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
4	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
9	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
10	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
11	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
12	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
13	2-imidazolinium			0	2-imidazolinium
14	2-imidazolinium			1	2-imidazolinium
17	2-triazolinium			0	2-imidazolinium

18	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
25	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
26	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
29	2-triazolinium			0	2-imidazolinium
30	2-triazolinium			1	2-imidazolinium
34	3-pyridinium			1	2-imidazolinium
41	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
45	3-pyridinium			0	2-imidazolinium
49	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
50	2-imidazolinium			1	2-pyridinium
51	2-imidazolinium			0	2-pyridinium

54	2-imidazolinium			0	2-pyridinium
61	2-imidazolinium			1	2-pyridinium
78	3-pyridinium			0	2-pyridinium
79	3-pyridinium			1	2-pyridinium
86	3-pyridinium			0	2-pyridinium
87	3-pyridinium			1	2-pyridinium
94	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
95	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium
100	2-imidazolinium			0	3-pyridazinium
101	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium
105	2-imidazolinium			1	3-pyridazinium

109	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
116	2-triazolinium			0	3-pyridazinium
121	2-triazolinium			1	3-pyridazinium
124	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
125	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
130	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
131	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
132	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
133	3-pyridinium			1	3-pyridazinium
136	3-pyridinium			0	3-pyridazinium
137	3-pyridinium			1	3-pyridazinium

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 comprenant de plus une base d'oxydation.

23. Composition selon la revendication 22 dans laquelle la base d'oxydation est choisie parmi les paraphénylénediamines, les bis-5 phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 22 ou 23 dans laquelle la ou les bases d'oxydation sont présentes en quantité comprise entre 0,001 et 10 %, de préférence entre 0,005 et 6 %.

10 25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24 comprenant au moins un coupleur.

15 26. Composition selon la revendication 25 dans laquelle le coupleur est choisi parmi métaphénylénediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques et les coupleurs hétérocycliques et leur sel d'addition avec un acide.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26 comprenant de plus un agent oxydant, de préférence le peroxyde d'hydrogène.

20 28. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 21.

29. Procédé selon la revendication 28 dans lequel la composition tinctoriale contient un agent oxydant.

25 30. Procédé selon la revendication 28 dans lequel l'agent oxydant est mélangé au moment de l'emploi à la composition tinctoriale.

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 ou 30 dans lequel l'agent oxydant est appliqué sur les fibres sous forme de composition oxydante simultanément ou séquentiellement à la composition tinctoriale.

30 32. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, comprenant de plus au moins une base d'oxydation et optionnellement au moins un coupleur, en présence d'un agent oxydant.

35 33. Procédé selon la revendication 32 dans lequel l'agent oxydant est mélangé au moment de l'emploi à la composition tinctoriale.

**34.** Procédé selon la revendication 32 dans lequel l'agent oxydant est appliqué sur les fibres sous forme de composition oxydante simultanément ou séquentiellement à la composition tinctoriale.

**35.** Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture à plusieurs 5 compartiments, dans lequel un premier compartiment contient une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 26 et un deuxième compartiment contient une composition oxydante.

**36.** Composés monoazoiques dicationiques de formule (I) ou (II) telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 et  $R_6$  est l'hydrogène.